

Пиш'єв С. В.,
Присяжний Ю. В.,
Швед М. Є.

ВСТАНОВЛЕННЯ ОБЛАСТЕЙ ПЕРЕБІГУ РЕАКЦІЙ ПЕРЕТВОРЕННЯ СІРКИ ПІД ЧАС ОКСИДАЦІЙНОГО ЗНЕСІРЧЕННЯ НИЗЬКОМЕТАМОРФІЗОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

Для зменшення вмісту сірки та виходу летких продуктів з метою одержання сировини для виробництва пиловугільного палива пропонується низькометаморфізоване кам'яне вугілля обробляти оксидантом (паро-повітряною сумішшю). Вивчено вплив лінійної швидкості руху оксиданту та розмірів зерен сировини на процес та встановлено, за яких значень цих чинників оксидаційне знесірчення не лімітується швидкістю дифузії оксиданту до поверхні зерна вугілля.

Ключові слова: пиловугільне паливо, вугілля, сірка, лінійна швидкість руху оксиданту.

1. Вступ

Сучасна українська металургійна промисловість є однією з найбільш енергоємних галузей, у тому числі за обсягами споживання природного газу та коксу. Останні частково можна замінити більш дешевим ресурсом — пиловугільним паливом (ПВП) [1, 2]. Сутність процесу використання технології ПВП полягає у застосуванні в доменній плавці подрібненого вугілля з метою зниження споживання більш дорогих енергетичних ресурсів [3].

Вимоги до сировини для виробництва пиловугільного палива є досить жорсткими (табл. 1), що першочергово стосується вмісту сірки.

Таблиця 1

Основні вимоги до сировини для виробництва пиловугільного палива [4]

Марка вугілля	Клас крупності, мм	Зольність, A^d , %	Вологість, W_t , %	Вміст загальної сірки, S^d , %	Вихід летких, V^{def} , %
Сировина для виробництва пиловугільного палива № 1					
Д	0–50	$\leq 8,0$	$\leq 10,0$	$\leq 1,0$	$\leq 38,0$
ДГ	0–50	$\leq 8,0$	$\leq 10,0$	$\leq 1,0$	$\leq 38,0$
Г	0–50	$\leq 8,0$	$\leq 10,0$	$\leq 1,0$	$\leq 38,0$
Сировина для виробництва пиловугільного палива № 2					
Д	0–50	$\leq 10,0$	$\leq 11,0$	$\leq 1,2$	$\leq 38,0$
ДГ	0–50	$\leq 10,0$	$\leq 11,0$	$\leq 1,2$	$\leq 38,0$
Г	0–50	$\leq 10,0$	$\leq 11,0$	$\leq 1,2$	$\leq 38,0$
Сировина для виробництва пиловугільного палива № 3					
Д	0–70	$\leq 10,0$	$\leq 12,0$	$\leq 1,5$	$\leq 38,0$
ДГ	0–70	$\leq 10,0$	$\leq 12,0$	$\leq 1,5$	$\leq 38,0$
Г	0–70	$\leq 10,0$	$\leq 12,0$	$\leq 1,5$	$\leq 38,0$
Сировина для виробництва пиловугільного палива № 4					
Д	0–100	$\leq 10,0$	$\leq 12,0$	$\leq 1,5$	$\leq 40,0$
ДГ	0–100	$\leq 10,0$	$\leq 12,0$	$\leq 1,5$	$\leq 40,0$
Г	0–100	$\leq 10,0$	$\leq 12,0$	$\leq 1,5$	$\leq 40,0$

Ресурси низько сірчастого (вміст сірки до 1,0–1,5 % мас.) українського кам'яного вугілля, як сировини для виробництва пиловугільного палива, досить обмежені і в перерахунку на зольність (10 % мас.), зі збереженням сучасного темпу видобутку, можуть становити: по марці П — максимум 60 тис. тонн, по марці Г — максимум 800 тис. тонн в рік [5–7]. При цьому застосування останнього, як і вугілля марок Д та ДГ, в якості сировини для виробництва ПВП, часто буває неможливим внаслідок високого виходу летких речовин — більше необхідних 38–40 % мас. (табл. 1). Враховуючи останні тенденції збільшення потреби металургії України в забезпеченні сировиною для виробництва ПВП [8] та низькі запаси високоякісного вугілля пошук методів одержання з низькоякісного вугілля сировини для пиловугільного палива є актуальними і перспективними.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Проведені дослідження у напрямку одержання низькосірчистої вугільної сировини [9] доводять, що необхідного рівня сірки у вугіллі можна досягнути шляхом його знесірчення оксидаційним методом, який полягає в селективному окисненні піритної сірки, що є основою всієї сірки у високосірчастому вугіллі, оксидантом (повітрям чи паро-повітряною сумішшю — ППС) до оксиду сірки (IV). У роботах [10, 11] показано можливість знесірчення вугілля будь-яких ступенів метаморфізму; у [12] — можливість одержання сировини для ПВП з коксівного вугілля. Проте детально процес знесірчення низькометаморфізованого вугілля з метою одержання ПВП не вивчався.

Тому дослідженнями, описаними у цій праці, розпочато цикл експериментів по детальному встановленню закономірностей процесу оксидаційного знесірчення високосірчастого низькометаморфізованого кам'яного вугілля з метою одержання сировини для виробництва ПВП.

3. Об'єкт, мета і задачі дослідження

Об'єкт дослідження — процеси застосування низько-метаморфізованого високосірчистого кам'яного вугілля.

Метою досліджень є визначення оптимальних значень лінійної швидкості руху оксиданту (ЛШРО) та розмірів зерен сировини, які забезпечать можливість внаслідок проведення процесу оксидативного знесірчення низькометаморфізованого вугілля одержання сировини для виробництва ПВП.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі задачі:

1. Встановити закономірність впливу ЛШРО для різних фракцій вугілля на процес оксидативного знесірчення низькометаморфізованого кам'яного вугілля.
2. Визначити, при яких значеннях лінійної швидкості руху оксиданту процес перетворення піриту відбувається у кінетичній області для різних фракцій вугілля.
3. Встановити оптимальне значення ЛШРО, при якому досягається максимальне значення перетворення піриту і органічної маси вугілля.
4. Запропонувати методи вирішення проблем, що виникнуть в ході проведення досліджень.

4. Матеріали та методи досліджень впливу ЛШРО та розмірів зерна вугілля на процес його оксидативного знесірчення

На шахті «Білоріченська» Донецького кам'яно-вугільного басейну було відібрано зразки низькометаморфізованого кам'яного вугілля марки довгополум'яне газове (ДГ). Його подрібнювали і розсівали на фракції за крупністю зерен 0,1–0,5 мм. У вихідному (а також у знесірченому) вугіллі визначали наступні показники технічного аналізу: зольність [13]; вологість [14]; вихід летких речовин [15]. Вміст піритної та сульфатної сірки визначали згідно [16], загальної — [17]. Якісні характеристики вихідної сировини наведені у табл. 2.

Таблиця 2

Характеристика вихідної сировини

Клас крупності, мм	Вміст вологості, W^a , %	Зольність, A^d , %	Вихід летких, V^{daf} , %	Вміст сірки, % мас.,			
				загальної,	піритної,	органічної,	сульфатної,
				S^d_t	S^d_p	S^d_o	$S^d_{SO_4}$
0,1–0,25	3,91	8,15	38,08	3,16	1,60	1,20	0,36
0,25–0,315	4,01	8,22	38,48	2,98	1,53	1,04	0,41
0,315–0,5	4,12	8,00	38,16	2,81	1,54	0,91	0,36



Рис. 1. Блок-схема лабораторної установки оксидативного знесірчення вугілля

Як видно з табл. 2 з усіх показників якості відібраного вугілля, першочергово, вимогам до сировини для виробництва ПВП (табл. 1) не відповідає вміст сірки. Також дещо вищий за необхідний вихід летких речовин. Зольність і вміст вологості знаходяться в допустимих межах.

Для реалізації поставленої мети проводили дослідження на лабораторній установці, блок-схема якої зображена на рис. 1. Основний апарат установки — реактор ідеального перемішування (з киплячим шаром).

Знаючи вміст сірки у вихідному та знесірченому вугіллі, а також вихід останнього розраховували:

- ступінь перетворення загальної сірки (СПСЗ), що характеризує кількість сірки, яка перетворилася у газоподібні сірковмісні продукти і не попаде у довілля при подальшому використанні знесірченого вугілля, %:

$$\Delta S_x^a = \frac{S_{x0}^a \cdot 100 - S_x^a \cdot x_c}{S_{x0}^a}, \quad (1)$$

де S_{x0}^a — вміст загальної сірки у вихідному вугіллі на аналітичну пробу, % мас.; S_x^a — вміст загальної сірки у знесірченому вугіллі на аналітичну пробу, % мас.; $x_{zn.вуг.}$ — вихід знесірченого вугілля, % мас.

- ступінь вилучення піритної сірки (СВСП), що характеризує співвідношення між швидкостями реакцій перетворення піритної сірки та ОМВ, %:

$$\Delta S_x^d = \frac{S_{x0}^d - S_x^d}{S_{x0}^d} \cdot 100, \quad (2)$$

де S_{x0}^d — вміст піритної сірки у вихідному вугіллі на суху пробу, % мас.; S_x^d — вміст піритної сірки у знесірченому вугіллі на суху пробу, % мас.

Загальновідомим є те, що вугілля — це тверде пористе тіло. Як правило, внутрішня поверхня вугілля у декілька разів перевищує зовнішню [18]. Це дає змогу зробити висновок, що основна маса піриту, який реагує з оксидантом, знаходиться в об'ємі вугілля. За таких умов загальна швидкість гетерофазного процесу між твердим (вугілля) та газоподібним (оксидант) тілами може визначатися швидкістю дифузії оксиданту до поверхні зерен (зовнішньодифузійна область), швидкістю дифузії газів у порах вугілля (внутрішньодифузійна область), швидкістю реакції (кінетична область).

У зовнішньодифузійній області при примусовому русі газоподібного реагенту (наприклад, у киплячому шарі) швидкість конвективної дифузії значно перевищує швидкість молекулярної та термічної дифузії, визначає інтенсивність масопереносу реагенту з об'єму до поверхні твердого тіла і, фактично, дорівнює загальній швидкості процесу.

В кипячому шарі коефіцієнт масообміну (β , м/с), віднесений до одиниці поверхні контакту фаз, визначається параметрами газоподібного середовища і твердої речовини [19–21]:

$$\beta = \frac{Sh \cdot D}{d}, \quad (3)$$

де D — коефіцієнт дифузії газоподібного середовища; d — діаметр твердої частинки; Sh — критерій Шервуда (дифузійний критерій Нуссельта).

Критерій Шервуда, своєю чергою, визначається як функція критеріїв Рейнольдса та Шмідта:

$$Sh = 0,01 \cdot Sc^{1/3} \cdot Re/\epsilon, \quad (4)$$

де Sc — критерій Шмідта (дифузійний критерій Прандтля); Re — критерій Рейнольдса; ϵ — порізність киплячого шару.

$$Re = u^{\perp} \cdot d/v; \quad (5)$$

$$Sc = \nu/D; \quad (6)$$

$$\epsilon = \left(\frac{18 \cdot Re + 0,36 \cdot Re^2}{Ar} \right)^{0,21}, \quad (7)$$

де u^{\perp} , v — відповідно, дійсна лінійна швидкість руху та кінематична в'язкість газоподібного реагенту; Ar — критерій Архімеда.

$$Ar = \frac{d^3 \cdot g \cdot (\rho_{\text{уяв}} - \rho)}{\rho \cdot \nu^2}, \quad (8)$$

де ρ — густина газоподібного реагенту; g — прискорення вільного падіння; $\rho_{\text{уяв}}$ — уявна густина твердого реагенту.

Всі параметри газоподібного реагенту у формулах (3)–(8) приймалися та розраховувалися за робочих умов згідно [19–22].

Аналіз залежностей (3)–(8) дозволяє стверджувати, що (за умов достатньої кількості газоподібного реагенту та постійної його концентрації у реакційному просторі) чинниками, за допомогою яких можна збільшувати загальну швидкість процесу, який проходить у зовнішньодифузійній області, є лінійна швидкість руху оксиданту (ЛШРО) і розміри зерен вугілля. Тому можна вважати, що коли ЛШРО за фіксованих розмірів зерна вугілля перстає впливати на ступінь вилучення/перетворення сірки, відбувається перехід з зовнішньодифузійної області у кінетичну або внутрішньодифузійну.

5. Результати досліджень впливу ЛШРО та розмірів зерна вугілля на процес його оксидативного знесірчення

Проведено ряд досліджень по впливу ЛШРО на процес оксидативного знесірчення різних фракцій вугілля марки ДГ. Для кожної знесірченої фракції вугілля було визначено показники технічного аналізу, що подані у табл. 3.

Таблиця 3

Характеристика знесірченого вугілля

ЛШРО, м/с	Воло- гість, W^a , % мас.	Золь- ність, A^d , % мас.	Вихід летких, V^{daf} , % мас.	Вміст сірки, % мас.			
				загаль- ної, S^d_t	пірит- ної, S^d_p	суль- фатної, $S^d_{SO_4}$	орга- нічної, S^d_o
Фр. 0,1–0,25 мм							
0,022	1,05	8,74	35,58	1,62	0,42	0,35	0,84
0,033	1,32	9,48	36,93	1,46	0,36	0,25	0,84
0,044	1,17	10,13	37,66	1,36	0,28	0,22	0,85
0,055	1,20	10,18	37,85	1,12	0,25	0,20	0,67
0,066	1,23	10,28	38,37	1,01	0,25	0,19	0,57
0,077	1,27	10,59	40,53	0,99	0,19	0,16	0,64
0,088	1,20	10,91	41,91	0,66	0,19	0,14	0,63
Фр. 0,25–0,315 мм							
0,022	1,10	9,61	35,17	1,72	0,58	0,39	0,75
0,033	1,20	10,07	36,25	1,51	0,46	0,30	0,75
0,044	1,18	10,99	36,50	1,47	0,32	0,26	0,88
0,055	1,19	11,08	37,87	1,21	0,29	0,22	0,70
0,066	1,22	11,16	41,02	1,13	0,28	0,22	0,63
0,077	1,24	11,61	43,09	1,11	0,22	0,20	0,99
0,088	1,27	11,78	42,88	1,10	0,21	0,19	0,70
Фр. 0,315–0,5 мм							
0,022	1,07	9,01	35,86	1,71	0,59	0,35	0,77
0,033	1,24	9,14	38,13	1,61	0,46	0,33	0,82
0,044	1,19	10,08	37,75	1,52	0,43	0,31	0,78
0,055	1,16	10,22	37,96	1,44	0,35	0,28	0,80
0,066	1,25	11,04	39,78	1,37	0,31	0,27	0,78
0,077	1,26	11,31	39,45	1,28	0,28	0,25	0,74
0,088	1,20	11,53	40,18	1,21	0,27	0,24	0,70
0,099	1,22	11,64	40,46	1,21	0,25	0,25	0,71

Аналіз даних табл. 3 дозволяє стверджувати, що незалежно від крупності знесірчуваної сировини збільшення ЛШРО призводить до зростання зольності і виходу летких речовин знесірченого вугілля. Перше пов'язано з частковим окисненням (вигоранням) органічної частини вугілля в ході процесу, друге — з утворенням відносно низькомолекулярних та/або термічно нестабільних сполук, які, залишаючись у вугіллі, випаровуються/розкладаються в ході визначення летких. Проте слід відзначити, що як один, так і інший показник знесірченого вугілля у багатьох випадках знаходиться в допустимих межах щодо вимог до сировини для виробництва ПВП (табл. 1).

Щодо вмісту сірки у знесірченому продукті, то оксидативним методом можна отримати сировину для ПВП № 2–4 (табл. 1).

З характеру зміни ступенів перетворення та вилучення, відповідно, загальної і піритної сірки (рис. 2, 3) видно, що, залежно від розміру зерен сировини, найінтенсивніше перетворення піриту відбувається в інтервалі значень ЛШРО до 0,055–0,088 м/с. Подальше збільшення ЛШРО незначно впливає на ступені вилучення і перетворення сірки.

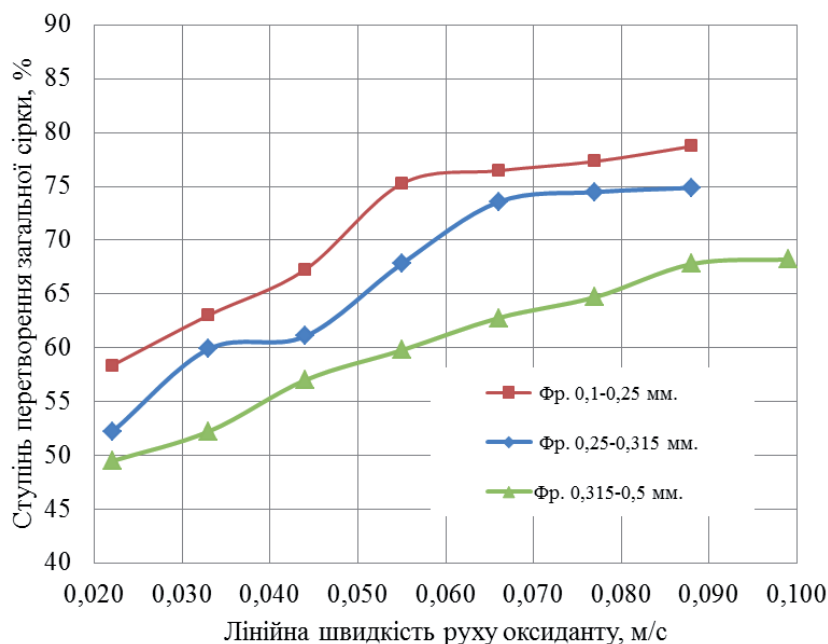


Рис. 2. Залежність ступенів перетворення загальної сірки від ЛШРО

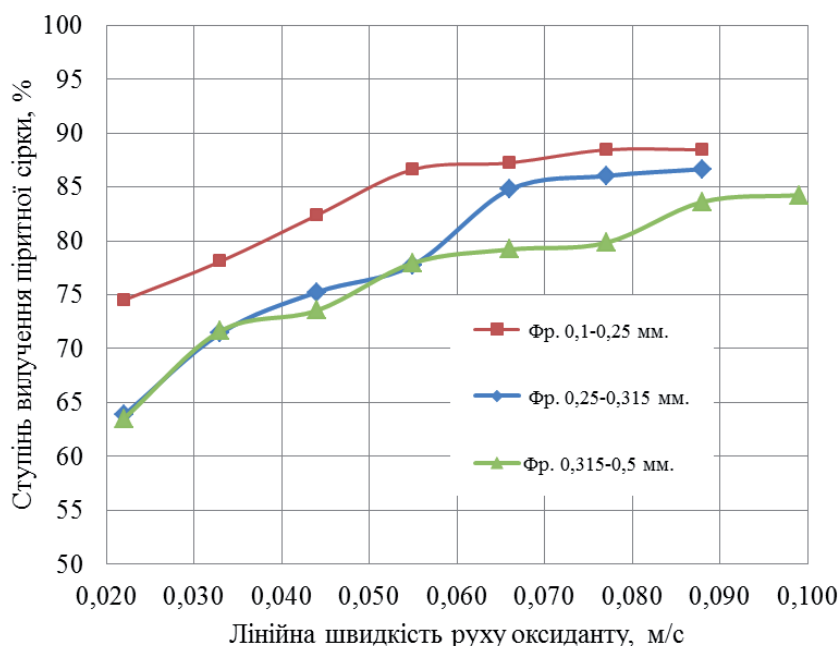


Рис. 3. Залежність ступенів вилучення піритної сірки від ЛШРО

З іншого боку, збільшення швидкості руху оксиданту вище 0,044–0,055 м/с спричинює зростання виходу летких понад 38 % мас., що є недопустимим з точки зору подальшого одержання із знесірченого вугілля пилувугільного палива № 1–3. Окрім того, зростання ЛШРО понад 0,022–0,033 м/с спричинює збільшення зольності вище 10 % мас.

На основі отриманих результатів досліджень для характеристики інтенсивності масопереносу газоподібного реагенту (кисню, водяної пари) до зерна сировини (вугілля, пірит) розраховано параметри киплячого шару (порізність), безрозмірні критерії та коефіцієнт масообміну на одиницю зовнішньої поверхні контакту фаз (β , м/с) за параметрів, які характеризують ключові зміни у ході перетворень піритної сірки та органічної частини вугілля. Розрахунки подано в табл. 4.

Для забезпечення перебігу реакцій перетворення сірки, в яких бере участь газоподібний реагент, у кінетичній області, при використанні кам'яного вугілля марки ДГ коефіцієнт масообміну повинен бути більшим від 0,0026–0,0056 м/с. При цьому розміри зерен та ЛШРО повинні забезпечувати порізність киплячого шару понад 0,58–0,77.

З іншого боку, з точки зору необхідності зменшення деструкції органічної частини вугілля (для досягнення зольності знесірченого вугілля до 10 % мас. і виходу його летких до 38 % мас.) вищевказані параметри не повинні перевищувати, відповідно, 0,0016–0,0039 м/с та 0,47–0,77.

Параметри масопереносу газоподібного реагенту, за яких вдалося отримати знесірчене вугілля, що повністю відповідає вимогам до сировини для виробництва ПВП становлять, відповідно, 0,0018 м/с та 0,70.

Таблиця 4

Залежність стадій процесу від параметрів киплячого шару та критеріїв масопереносу

Стадія	Фракція, мм	ЛШРО, м/с	Середній діаметр зерна, d , м	Дійсна ЛШРО, u , м/с	Порізність шару, ϵ	Критерії		β , м/с
						Рейнольдса, Re	Шервуда, Sh	
Перехідна область реакцій* перетворення сірки (зовнішньо дифузійна кінетична)	0,1–0,25	0,055	0,000158	0,14062	0,7751	0,3196	0,003422	0,002635
	0,25–0,315	0,066	0,000281	0,16875	0,6290	0,6807	0,008979	0,003896
	0,315–0,5	0,088	0,000397	0,22500	0,5779	1,2834	0,018428	0,005654
Перехідна область збільшення V^{daf} понад 38 % мас.	0,1–0,25	0,055	0,000158	0,14062	0,7751	0,3196	0,003422	0,002635
	0,25–0,315	0,055	0,000281	0,14062	0,6051	0,5672	0,007779	0,003375
	0,315–0,5	0,055	0,000397	0,14062	0,5226	0,8022	0,012737	0,003908
Перехідна область збільшення A^d понад 10 % мас.	0,1–0,25	0,033	0,000158	0,08437	0,6959	0,1918	0,002287	0,001761
	0,25–0,315	0,022	0,000281	0,05625	0,4985	0,2269	0,003777	0,001639
	0,315–0,5	0,033	0,000397	0,08437	0,4688	0,4813	0,008519	0,002614

Примітка: * — реакції, у яких бере участь газоподібний реагент

6. Обговорення результатів дослідження впливу ЛШРО та розмірів зерна вугілля на процес його оксидативного знесірчення

В ході проведення досліджень по впливу лінійної швидкості руху оксиданту на процес оксидативного знесірчення низькометаморфизованого кам'яного вугілля встановлено, що лише в одному випадку вдалося отримати знесірчене вугілля, яке повністю відповідає вимогам [4] до сировини для виробництва ПВП, — при знесірченні фр. 0,1–0,25 мм за швидкості руху оксиданту на рівні 0,033 м/с.

Аналіз результатів експериментальних даних показує, що для проведення ефективного процесу ОЗ кам'яного вугіллям марки «ДГ» з розмірами частинок від 0,1 до 0,5 мм оптимальні значення ЛШРО (з точки зору максимального вилучення сірки) суттєво відрізняються від оптимальних значень, які забезпечують допустиму глибину деструкції і вигорання органічної маси вугілля (ОМВ).

Для усунення даної проблеми необхідним є підбір таких значень інших чинників процесу (температури, тривалості, витрати та складу оксиданту), які мінімізують глибину перетворення ОМВ.

Дані дослідження є першим етапом з циклу по детальному встановленню закономірностей процесу оксидативного знесірчення високосірчистого низькометаморфизованого кам'яного вугілля з метою одержання сировини для виробництва пилувугільного палива, які проводяться на кафедрі хімічної технології переробки нафти і газу НУ «Львівська політехніка».

7. Висновки

1. Досліджено вплив лінійної швидкості руху оксиданту на процес оксидативного знесірчення різних класів крупності кам'яного вугілля низького ступеня метаморфізму марки ДГ.

2. Встановлено, при яких значеннях ЛШРО для різних фракцій вугілля перетворення піриту починає відбуватися в кінетичній області, а саме: для фр. 0,1–0,25 мм — 0,055 м/с; фр. 0,25–0,315 мм — 0,066 м/с; фр. 0,315–0,5 мм — 0,077 м/с.

3. В результаті досліджень встановлено, що лише в одному випадку вдається отримати знесірчене вугілля, яке повністю відповідає вимогам до сировини для виробництва ПВП, — при знесірченні фр. 0,1–0,25 мм за швидкості руху оксиданту на рівні 0,033 м/с. При цьому показники, що характеризують інтенсивність масопереносу газоподібного реагенту у киплячому шарі становлять: критерій Шервуда — 0,0023, коефіцієнт масообміну — 0,0018 м/с, порізність киплячого шару — 0,70.

4. Враховуючи те, що оптимальні значення ЛШРО, з точки зору максимального вилучення сірки, суттєво відрізняються від їх оптимальних значень, які забезпечують допустиму глибину деструкції і вигорання органічної маси вугілля, необхідно для мінімізації глибини перетворення ОМВ здійснити встановлення оптимальних значень інших чинників процесу (температури, тривалості, витрати та складу оксиданту), що буде наступним етапом досліджень.

Література

1. Трушина, Г. С. Значение угольной промышленности в развитии мировой энергетики [Текст] / Г. С. Трушина, М. С. Щипачев // Уголь. — 2011. — № 10. — С. 40–42.

2. Ярошевський, С. Л. Пилувугільне паливо — реальна і ефективна альтернатива природному газу в металургії [Текст] / С. Л. Ярошевський // Метал і литво України. — 2006. — № 3. — С. 15–20.

3. Логутова, Т. Г. Інноваційний економічний ресурс у металургійній галузі України [Текст] / Т. Г. Логутова, О. В. Полторацька // Інноваційна економіка. — 2015. — № 1. — С. 18–23.

4. ТУ У 10.1-30962337-006:2009. Угли каменные для пылеугольного дудения в доменную печь [Текст]. — Введ. 09.08.2012. — Вид. офіц. — Д.: Донецькстандарт метрологія, 2012. — 20 с.

5. BP Statistical Review of World Energy [Electronic resource]. — Pureprint Group Limited, UK, June 2015. — Available at: \www/URL: <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2015/bp-statistical-review-of-world-energy-2015-full-report.pdf>

6. Саранчук, В. Стан вуглехімії в Україні [Електронний ресурс] / В. Саранчук // Донецький Вісник Наукового Товариства ім. Шевченка. — Т. III. — Режим доступу: \www/URL: <http://ruthenia.info/txt/donvisn/t3/02.html>

7. Долгий, В. Я. Кадастр угольных шахтопластов, предусмотренных к обработке шахтами и разрезами Госуглепрома Украины с характеристикой горно-геологических, горнотехнических условий и показателей качества углей [Текст] / В. Я. Долгий, Н. Э. Капланец, П. П. Шведик, М. Д. Шамало, В. А. Долая, Л. А. Лісникова. — Д.: ДонУгИ, 2001. — 125 с.

8. Васильев, Ю. С. Угли для коксования и пылеугольного топлива [Текст]: монография / И. Д. Дроздник, А. Г. Старовойт, В. Г. Гусак, Ю. В. Филатов, А. В. Емченко; под ред. Ю. С. Васильева. — Харьков: ИПЦ «Контраст», 2011. — 188 с.

9. Pyshyev, S. Optimization of oxidation desulphurization of power-generating coal [Text] / S. Pyshyev, H. Bilushchak, V. Gunka // Chemistry & Chemical Technology. — 2012. — Vol. 6, № 1. — P. 105–111.

10. Pyshyev, S. Study of oxidative desulphurization process of coal with different metamorphism degrees [Text] / S. Pyshyev, V. Gunka, Y. Prisyazhnyi, K. Shevchuk, A. Pattek-Janczyk // Journal of Fuel Chemistry and Technology. — 2012. — Vol. 40, № 2. — P. 129–137. doi:10.1016/s1872-5813(12)60009-7

11. Пиш'єв, С. В. Основи технології оксидативного очищення рідких та твердих палив [Текст]: автореф. дис. докт. техн. наук: 05.17.07 / С. В. Пиш'єв; Національний університет «Львівська політехніка». — Львів, 2013. — 42 с.

12. Присяжний, Ю. В. Знесірчування та застосування кам'яного вугілля з середнім ступенем метаморфізму [Текст]: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.07 / Ю. В. Присяжний; Національний університет «Львівська політехніка». — Львів, 2012. — 23 с.

13. ГОСТ 11022-95. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности [Текст]. — Изд. офиц. — Введ. 1997-01-01. — К.: Госстандарт Украины, 2006. — 8 с.

14. ГОСТ 11014-2002. Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренный метод определения влаги [Текст]. — Изд. офиц. — Введ. 2003-01-01. — М.: Госстандарт России, 2003. — 7 с.

15. ГОСТ 6382-2001. Топливо твердое. Метод определения выхода летучих веществ [Текст]. — Изд. офиц. — Введ. 2003-01-01. — М.: Изд-во стандартов, 2003. — 16 с.

16. ГОСТ 30404:2000. Топливо твердое минеральное. Определение форм серы [Текст]. — Изд. офиц. — Введ. 2002-12-18. — К.: Госстандарт Украины, 2002. — 19 с.

17. ДСТУ 3528:1997. Паливо тверде мінеральне. Визначення вмісту загальної сірки. Метод Ешка [Текст]. — Вид. офіц. — Введ. 1992-03-12. — К.: Держспоживчстандарт України, 1997. — 27 с.

18. Скляр, М. Г. Химия твердых горючих ископаемых [Текст] / М. Г. Скляр, Ю. Б. Тютюнников. — К.: Вища школа, 1985. — 246 с.

19. Тодес, О. М. Аппараты с кипящим зернистым слоем [Текст] / О. М. Тодес, О. Б. Цитович. — Л.: Химия, 1981. — 296 с.

20. Баскаков, А. П. Расчеты аппаратов кипящего слоя [Текст]: справочник / А. П. Баскаков, Б. П. Лукачевский, И. П. Мухленов и др.; под ред. И. П. Мухленова, Б. С. Сажина, В. Ф. Фролова. — Л.: Химия, 1986. — 352 с.

21. Павлов, К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии [Текст] / К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков. — 10-е изд., перераб. и доп. — Л.: Химия, 1987. — 572 с.

22. Ваграфик, Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей [Текст] / Н. Б. Ваграфик. — 2-е изд., доп. и перераб. — М.: Наука, 1972. — 721 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЛАСТЕЙ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СЕРЫ ПРИ ОКСИДАЦИОННОМ ОБЕССЕРИВАНИИ НИЗКОМЕТАМОРФИЗОВАННОГО УГЛЯ

Для уменьшения содержания серы и выхода летучих продуктов с целью получения сырья для производства пылеугольного топлива предлагается низкометаморфизованный каменный уголь обрабатывать оксидантом (паро-воздушной смесью). Изучено влияние линейной скорости движения оксиданта и размеров зерна сырья на процесс и определено, при каких значениях этих факторов оксидационное обессеривание не лимитируется скоростью диффузии оксиданта к поверхности зерна угля.

Ключевые слова: пылеугольное топливо, уголь, сера, линейная скорость движения оксидантов.

Пиш'єв Сергій Вікторович, доктор технічних наук, професор, кафедра хімічної технології переробки нафти і газу, Національний університет «Львівська політехніка», Україна.

Присяжний Юрій Володимирович, кандидат технічних наук, асистент, кафедра хімічної технології переробки нафти і газу, Національний університет «Львівська політехніка», Україна.
Швед Марія Євгенівна, аспірант, кафедра хімічної технології переробки нафти і газу, Національний університет «Львівська політехніка», Україна, e-mail: mari4ka.ved@ukr.net.

Пыш'ев Сергей Викторович, доктор технических наук, профессор, кафедра химической технологии переработки нефти и газа, Национальный университет «Львовская политехника», Украина.

Присяжний Юрій Владимирович, кандидат технических наук, асистент, кафедра химической технологии переработки нефти и газа, Национальный университет «Львовская политехника», Украина.

Швед Мария Евгеньевна, аспирант, кафедра химической технологии переработки нефти и газа, Национальный университет «Львовская политехника», Украина.

Pyshyev Serhiy, Lviv Polytechnic National University, Ukraine.
Prysiashnyi Yuriy, Lviv Polytechnic National University, Ukraine.
Shved Mariia, Lviv Polytechnic National University, Ukraine, e-mail: mari4ka.ved@ukr.net

УДК 66:661:004.942

DOI: 10.15587/2312-8372.2016.71291

Сергеева О. В.,
Пивоваров А. А.

АНАЛИЗ ПЕРСПЕКТИВ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ОБРАБОТКИ ВОДНЫХ СРЕД КОНТАКТНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМОЙ

В данной работе рассмотрены перспективы использования метода обработки растворов контактной неравновесной плазмой пониженного давления для получения наноразмерных соединений металлов в качестве высокодисперсных порошков и коллоидных дисперсий. Отмечено, что данный метод обладает несомненными преимуществами в плане универсальности, низкого энергопотребления, возможности получения частиц размером 10–100 нм с разделением по фракциям.

Ключевые слова: контактная неравновесная плазма, раствор, наноразмерные соединения кобальта, наносоединения меди, наносеребро.

1. Введение

На сегодняшний день наиболее разработаны возможности использования оксидных частиц металлов в различных областях [1]. Способ получения частиц может в значительной степени определять характеристики частиц, определяя их структуру, размеры, физические и химические свойства [2].

Одним из перспективных методов получения наночастиц представляется метод, основанный на действии контактной неравновесной плазмы на водные растворы [3]. Известно его применение для обеззараживания воды [4], очистки воды от ПАВ [5, 6], извлечения металлов из водных сред [7–10]. Однако касательно использования данного метода для получения наноразмерных соединений имеется небольшое количество публикаций, носящих в основном прикладной характер [11]. Таким

образом, возникает необходимость в исследовании применимости метода для получения наноразмерных соединений металлов.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Контактная неравновесная низкотемпературная плазма может быть создана с помощью различных типов разряда (коронным, барьерным или тлеющим). Разряды, в которых в качестве электродов (одного или обоих) используется слабопроводящая жидкость (водные растворы, электролиты, техническая и водопроводная вода) позволяют генерировать сильно неравновесную плазму с высокой концентрацией химических активных радикалов при различных давлениях [12]. В свою очередь, потоки энергии и химически активных частиц разряда